

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁴ : C04B 24/00, 41/62 // C04B 32/02		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 88/01609 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. März 1988 (10.03.88)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP87/00449</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 15. August 1987 (15.08.87)</p> <p>(31) Prioritätsaktenzeichen: P 36 29 234.6</p> <p>(32) Prioritätsdatum: 28. August 1986 (28.08.86)</p> <p>(33) Prioritätsland: DE</p> <p>(71)(72) Anmelder und Erfinder: CHRIST, Eberhard [DE/DE]; Wetzbachstrasse 17, D-6330 Wetzlar (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : SCHUBERT, Uwe [DE/DE]; Haberbitze 26, D-5300 Bonn 3 (DE).</p> <p>(74) Anwälte: VON KREISLER, Alek usw.; Deichmannhaus am Hauptbahnhof, D-5000 Köln 1 (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK, FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), MC, NL (europäisches Patent), NO, SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Title: USE OF SUBSTITUTED ALKYL PHOSPHONATES IN CONCRETE AND MORTAR MIXES, CEMENT SLURRY AND LATEX PAINTS</p> <p>(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON SUBSTITUIERTEN ALKYLPHOSPHONATEN IN BETON- UND MÖRTELMISCHUNGEN, SCHLEMPEN SOWIE DISPERSIONSFARBEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Use of substituted alkyl phosphonates, known per se, in concrete and mortar mixes, cement slurries (cement paste) as well as in aqueous latex paints, in quantities of between 0.001 and 1.0 % by weight in relation to the cement, in concrete and mortar mixes and cement slurries, or between 0.1 and 0.32 % by weight in relation to the content of solid matter of the dispersion, in latex paints, in order to reduce the diffusion of carbon dioxide into the concrete parts and possibly to increase the compression strength of concrete parts.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Verwendung von an sich bekannten substituierten Alkylphosphonaten in Beton- und Mörtelmischungen, Schlempen (Zementleim) sowie in wässrigen Dispersionsfarben, und zwar in Mengen von 0,001 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf Zement, in Beton und Mörtelmischungen und Schlempen, bzw. 0,1 bis 0,32 Gew.-%, bezogen auf den Feststoff der Dispersion, in Dispersionsfarben zur Verringerung der Diffusion von Kohlendioxid in Betonteilen und gegebenenfalls zur Erhöhung der Druckfestigkeit von Betonteilen.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabun	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	HU	Ungarn	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	IT	Italien	RO	Rumänien
BJ	Benin	JP	Japan	SD	Sudan
BR	Brasilien	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	ID	Tschad
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
FI	Finnland	ML	Mali		

- 7 -

Verwendung von substituierten Alkylphosphonaten in
Beton- und Mörtelmischungen, Schlempen sowie Disper-
sionsfarben

Die Erfindung betrifft die Verwendung von substituierten Alkylphosphonaten in Beton- und Mörtelmischungen, Schlempen (Zementleim) sowie Dispersionsfarben zur Verringerung der Diffusion von Kohlendioxid in Betonteilen und zur Erhöhung der Druckfestigkeit von Betonteilen.

Korrosionsschützende Eigenschaften von Portland-Zementen sind seit Jahrzehnten bekannt. Obwohl Beton einer der wenigen Baustoffe ist, die der Witterung und den allgemeinen Umwelteinflüssen ohne äußere Schutzanstriche weitestgehend widerstehen, ist jedoch gerade in neuerer Zeit die Betoninstandsetzung ein vordringliches Problem der Bauindustrie. Insbesonders gefährdet sind bewehrte Sichtbetonteile und Stahlbetonteile.

Durch Umwelteinflüsse wirken säurehaltige Komponenten auf den Beton ein. Auch wenig beanspruchte Teile oder Zementsteine werden direkt angegriffen. Durch diese Einwirkung verlieren die angegriffenen Bauteile ihren basischen pH-Wert, der insbesondere geeignet ist, die Bewehrungen vor Korrosion zu schützen.

In zahlreichen Fachpublikationen wurde von derartigen Schäden und ihren Ursachen berichtet (H. Klopfer, Bau-
tenschutz + Bausanierung, Nr. 3/1978, S. 86 ff und P.
H. Oechsner et al, Bautenschutz + Bausanierung Nr. 3
1980, S. 104 ff).

Für die Festigkeitsentwicklung eines Portland-Zementes ist in erster Linie die Hydratation der Di- und Tricalciumsilicate verantwortlich, die das kalkärmeres faserförmige Calciumsilicathhydrat liefern. Infolgedessen wird Calciumhydroxid frei, das zunächst für die Festigkeit des Betons nur eine untergeordnete Rolle spielt. Längerfristig nimmt das Calciumhydroxid von außen Kohlendioxid unter Bildung von Calciumcarbonat auf. Dieser natürliche Vorgang der Erhärtung, der von außen nach innen fortschreitet, dauert bei dickem Mauerwerk bzw. starken Betonteilen Jahrzehnte- bis Jahrhundertelang, woraus die außerordentliche Festigkeit alter Bauten resultiert.

Die im Beton eingelegten Bewehrungsstäbe haben nach der erfolgten Carbonatisierung des sie umgebenden Materials ganz oder partiell ihren Korrosionsschutz in Form des anfänglich vorhandenen alkalischen Milieus verloren. Die Korrosion an der Oberfläche der Bewehrungsstäbe, die sich zunächst als Verfärbung des

Sichtbetons bemerkbar macht und die damit einhergehende Volumenausdehnung der Korrosionsprodukte lockern die Betondecke, wodurch die angerosteten Bewehrungsstäbe ganz oder teilweise freigelegt werden und das ursprüngliche Oberflächenprofil des Bauteiles gestört ist.

Die DE-PS 23 48 081 beschreibt die Verwendung von schwerlöslichen Bariumsilicathydraten als Zusatz zu Beton- und Mörtelmischungen, die Gips, Gipsstein oder Anhydrid enthalten, um Sulfationen zu binden und die Carbonatisierung zu verlangsamen.

Zur Wiederherstellung geschädigter Oberflächen ist es auch bekannt, Mörtel mit Dispersionen auf Acrylat-/Styrol-Butadienbasis sowie mit Epoxidharz modifizierte Zementmörtel und- betone zur Instandsetzung von Korrosionsschäden zu verwenden.. Aus Verarbeitungs- und auch aus Umweltschutzgründen sind jedoch Bestrebungen im Gange, sowohl die Bindemittel als auch das normalerweise gleichzeitig verwendete Aktivpigment Bleimennige durch andere geeignete Stoffe zu ersetzen. Bezuglich der auf freiliegende Betonteile aufgebrachten Dispersionsfarben ist zu beachten, daß auch diese halogenfrei sind und die Atmungsaktivität des Betons in bezug auf die Wasserdurchlässigkeit nicht beeinträchtigen dürfen, jedoch gleichzeitig eine Barriere für Kohlendioxid bilden. Diesen Ansprüchen wurden bisher nur Acrylharzfarben gerecht (siehe beispielsweise R. Engelfried, Farbe + Lack, Nr. 7/1983, S. 513 ff, der im Zusammenhang mit Betonbeschichtungen von Carbonisationsbremsen spricht.)

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, Zusatzmittel für Beton- und Mörtelmischungen, Schlempen sowie für Dispersionsfarben zur Verfügung zu stellen,

die nicht nur eine Verringerung der Diffusion von Kohlendioxid in Betonteilen bewirken und somit einen verzögernden Einfluß auf die Carbonatisierung in Betonteilen aufweisen, so daß sie die tieferliegenden Bewehrungsstähle vor Korrosion zu schützen vermögen, sondern möglichst auch die mechanischen Eigenschaften der oben genannten Mischungen verbessern, insbesondere die Druckfestigkeit der fertigen Betonteile erhöhen.

Die Lösung dieser Aufgabe ist die Verwendung wenigstens eines substituierten Alkylphosphonates oder eines Gemisches substituierter Alkylphosphonate in Beton- und Mörtelmischungen und Schlempen in Mengen von 0,001 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf den Gewichtsanteil an Zement, sowie in Dispersionsfarben in Mengen von 0,1 bis 0,32 Gew.-%, bezogen auf den Feststoff der Dispersion.

Derartige substituierte Alkylphosphonate und deren freie Säuren sind beispielsweise als Sequestrierungsmittel, wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (Römpf, Chemisches Lexikon, 8. Auflage, S. 1804), und als Tenside in Waschmitteln bekannt (siehe beispielsweise EP-A-26529).

Erfindungsgemäß wurde festgestellt, daß bei Verwendung der substituierten Alkylphosphonate neben der Ausnutzung ihrer tensidischen Eigenschaften, die eine Verflüssigung der zementhaltigen Mischungen bewirken, insbesondere eine Verzögerung bzw. Verminderung der Kohlendioxiddiffusion in Betonteilen hervorgerufen wird (Carbonatisierungsverzögerung). Außerdem wird überraschenderweise bei der Erhärtung der zementhaltigen Mischungen die Druckfestigkeit und Biegezugfestigkeit sowie die Säurebeständigkeit der gehärteten Teile gesteigert, wenn die substituierten Alkylphosphonate in Beton- und Mörtelmischungen und Schlempen verwendet werden.

Bezüglich der verflüssigenden Wirkung der substituierten Alkylphosphonate ist zu beachten, daß Verflüssiger des Standes der Technik normalerweise in Mengen von nicht weniger als 2 Gew.-%, bezogen auf den Zementanteil, zugesetzt werden müssen.

Die DE-PS 27 55 551 beschreibt die Verwendung von 2,2,2-Tris-(hydroxymethyl)-äthylphosphonsäure zur Verzögerung der Erstarrung bzw. Erhärtung von Zement. Die wäßrige Lösung der Phosphonsäure wird in einer Konzentration von 0,75 % ohne Bezugsangabe der Zementmischung zugesetzt.

DE-AS 1 154 028 betrifft ein Verfahren zur Verflüssigung von anorganischen Schlämmen, denen Salze von Acylierungsprodukten der phosphorigen Säure zugesetzt werden.

Die WO 85/01043 beinhaltet die Verwendung von substituierten Phosphonaten zur Erstarrungsverzögerung von Zementschlempen während die EP-A1 0 166 798 ein Verzögerungssadditiv für Zementmischungen beschreibt.

US-PS 3 794 506 beschreibt die Verwendung von unsubstituierten Alkylphosphonaten ausschließlich für die Verfestigung von Erdreich.

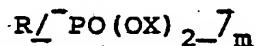
Erfnungsgemäß werden bei Beton- und Mörtelmischungen und Schlempen zur Verringerung der Diffusion von Kohlendioxid in Betonteilen 0,001 bis 1,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf Zement, wenigstens eines substituierten Alkylphosphonates oder eines Gemisches substituierter Alkylphosphonate verwendet, insbesondere 0,015 bis 0,035 Gew.-%. Die Verwendung der substituierten Alkylphosphonate als Zusatz-

mittel in wässrigen Dispersionsfarben erfolgt erfindungsgemäß in Mengen von 0,1 bis 0,32 Gew.-%, bezogen auf den Feststoff der Dispersion.

Zur Erhöhung der Druckfestigkeit von Betonteilen werden die gleichen Mengen der erfindungsgemäß verwendeten substituierten Alkylphosphonate eingesetzt, d. h. bei der Verwendung von insgesamt 0,001 bis 1,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf den Zement wenigstens eines substituierten Alkylphosphonates oder eines Gemisches von substituierten Alkylphosphonaten kann neben der Verringerung der Diffusion des Kohlendioxids auch eine Erhöhung der Druckfestigkeit der Betonteile beobachtet werden.

Bei Verwendung von mehr als 5 Gew.-% der Zusatzmittel verschlechtern sich die Stabilitätseigenschaften sowohl der gefertigten zementhaltigen Teile als auch der aufgebrachten Dispersionsanstriche.

Substituierte Alkylphosphonate, die für die Verwendung gemäß der Erfindung in Frage kommen, haben die allgemeine Formel

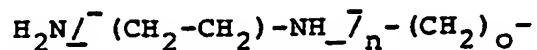


worin X für H, Na, K, Ca, Ba, Al oder Zn steht und R ausgewählt ist aus der Gruppe der
a) 1-Hydroxyalkanreste mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und mit

m = 2 zur Vervollständigung eines 1-Hydroxyalkan-1,1-diphosphonates,

b) primären, sekundären oder tertiären Aminoalkane mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und mit m = 1 zur Vervollständigung eines Amino-polymethylenphosphonates und

c) Polyethylendiaminopolymethylenreste der allgemeinen Formel



worin $n = 1$ bis 5 und $o = 1$ bis 6 ist zur Vervollständigung eines Polyethylendiaminpolymethylenphosphonates.

Da die erfindungsgemäß verwendeten substituierten Alkylphosphonate in äußerst geringen Konzentrationen eingesetzt werden, spielt die Acidität der freien Säure nur eine untergeordnete Rolle.

Bevorzugte Verwendung im Rahmen der vorliegenden Erfindung findet das Natriumsalz der Diethylen-triamin-pentamethylen-phosphonsäure.

Die erfindungsgemäß verwendeten substituierten Alkylphosphonsäuren oder die Salze dieser Säuren sind in der Lage, den Beton gegen von außen eindringendes Kohlendioxid weitgehend abzudichten, bzw. Kohlendioxid zu binden, um somit einer pH-Wert-Änderung durch Carbonatisierung entgegenzuwirken. Dadurch werden die im Beton einliegenden Bewehrungsstähle besser vor Korrosion geschützt, da der Carbonatisierungsprozeß entscheidend verlangsamt wird. Zudem ist eine Erhöhung der Druckfestigkeit der Betonteile zu beobachten.

Der Ausdruck "Beton- und Mörtelmischungen", in denen die erwähnten substituierten Alkylphosphonate in den genannten Mengen verwendet werden können, ist im weitesten Sinne zu verstehen und schließt insbesondere Estrichmörtel, Mauermörtel, Stopfmörtel und andere aus Zement, Sand, Kies, Traß, Blähton, Schaumlava, Bims, geschäumten Polystyrol, Kork, Polyurethanschäumen und

anderen, organischen oder anorganisch-chemischen Zusatzstoffen unter Zugabe von Wasser hergestellte, hydraulisch erstarrende Mischungen ein. Diese Beton- und Mörtelmischungen können zudem die verschiedensten Betonzusatzmittel und Mörtelzusatzmittel enthalten, wie sie beispielsweise dem Buch "Zusatzmittel, Anstrichstoffe, Hilfsstoffe für Beton und Mörtel" von Albrecht und Mannherz, Bauverlag GmbH, 1968, ohne Anspruch auf Vollständigkeit entnommen werden können.

Zusätzlich zu den genannten substituierten Alkylphosphonaten können den zementhaltigen Mischungen andere bekannte Zusätze wie Epoxidharze oder Dispersionen auf ABS-Basis zugesetzt werden. Damit kann die Haftfähigkeit der Massen auf zu instandzusetzenden Oberflächen verbessert werden.

Als Zement-Bestandteile der zementhaltigen Mischungen, insbesondere der Beton- und Mörtelmischungen, sind vorzugsweise zu nennen: Portland-Zemente, Eisen-Portland-Zemente, Hochofenzemente, Traßzemente und Puzzolanzenzemente, denen selbstverständlich bekannte Zuschläge wie Rohmehl und/oder Flugasche beigemischt werden können.

Aufgrund der gleichzeitig verflüssigenden Eigenschaft der erfindungsgemäß verwendeten substituierten Alkylphosphonate können die zementhaltigen Mischungen mit einem geringeren Wassergehalt verarbeitet werden. Das Abbinde- und Erstarrungsverhalten wird durch die erfindungsgemäß verwendeten Zusatzmittel nicht negativ beeinflußt. Einflüsse auf die Raumbeständigkeit der fertigen Betonteile konnten nicht beobachtet werden.

Es wurden Probekörper, ausgehend von einem Normmörtel mit einem Portland-Zement 35F nach DIN 1164 bei einem Wasser-Zement-Wert von 0,5 hergestellt und wie folgt geprüft:

Nach R. Engelfried (DEFAZET 9, 1977, S 353 ff und Farbe + Lack 7, 1983, S. 513 ff) wurde die Diffusion von Kohlendioxid in die Probekörper im Verlauf von 11 Tagen bestimmt. Die Dicke der Probekörper betrug 10 mm bzw. 3 mm.

Bei Verwendung einer reinen CO_2 -Atmosphäre ergab sich für die nachfolgend genannten CO_2 -Diffusionswiderstandszahlen ein Umrechnungsfaktor von 1 : 9 zur Umrechnung auf Luftgemische.

Vergleichsbeispiel

Die obige Grundzusammensetzung nach DIN 1164 ergab eine CO_2 -Diffusionswiderstandszahl von $\mu = 45$ (entsprechend $\mu_0 = 405$ bei einem Luftgemisch).

Beispiel 1

Gemäß Vergleichsbeispiel wurde unter Zusatz von 0,028 Gew.-% des Natriumsalzes der Diethylentriamin-pentamethylen-phosphonsäure, bezogen auf den Zementanteil, ein gleichartiger Probekörper hergestellt und die CO_2 -Diffusionswiderstandszahl zu $\mu = 92$ ($\mu_0 = 830$) bestimmt.

Beispiel 2

Unter Zusatz von 0,028 Gew.-% des Natriumsalzes der Amino-trimethylenphosphonsäure, bezogen auf den Zement-

anteil, wurden wie oben Probekörper hergestellt, wobei sich eine CO_2 -Diffusionswiderstandszahl von 98 ($\mu_0 = 880$) ergab.

Beispiel 3

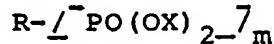
Unter Zusatz von 0,25 Gew.-% des Dinatriumsalzes der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, bezogen auf den Zementanteil, wurden wie oben Probekörper hergestellt, wobei sich eine CO_2 -Diffusionswiderstandszahl von 61 ($\mu_0 = 550$) ergab.

Die CO_2 -Diffusionswiderstandszahlen verdeutlichen die hervorragende Wirkung der erfindungsgemäß verwendeten Zusatzmittel. Durch Multiplikation mit der Schichtdicke erhält man die diffusionsäquivalente Luftsichtdicke, die bei Werten oberhalb von 50 m einen ausreichenden Schutz vor Kohlendioxid bietet. Eine lediglich 0,06 m dicke Schicht des Betons (gemäß Beispiel) ist bereits in der Lage, die geforderte diffusionsäquivalente Luftsichtdicke von mehr als 50 m zu übertreffen. Daher ist eine Vorbehandlung der freigelegten Bewehrungsstäbe mit korrosionshemmenden Mitteln, wie beispielsweise Bleimennige erfindungsgemäß nicht mehr erforderlich.

Es wurde außerdem festgestellt, daß bei einem Probekörper, bei dessen Herstellung erfindungsgemäß 0,5 Gew.-% eines substituierten Alkylsulfonats zugesetzt worden waren, die Biegezugfestigkeit von 8,15 N/mm² auf 11,5 N/mm² und die Druckfestigkeit von 53 N/mm² auf 63 N/mm² gesteigert wurden.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verwendung wenigstens eines substituierten Alkylphosphonates oder eines Gemisches substituierter Alkylphosphonate in Beton- und Mörtelmischungen und Schlempen zur Verringerung der Diffusion von Kohlendioxid in Betonteilen in Mengen von 0,001 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf Zement, sowie in Dispersionsfarben in Mengen von 0,1 bis 0,32 Gew.-%, bezogen auf den Feststoff der Dispersion.
2. Verwendung wenigstens eines substituierten Alkylphosphonates oder eines Gemisches substituierter Alkylphosphonate in Beton- und Mörtelmischungen und Schlempen nach Anspruch 1 zur Erhöhung der Druckfestigkeit von Betonteilen.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2 mit der Maßgabe, daß die substituierten Alkylphosphonate in Mengen von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,015 bis 0,035 Gew.-%, bezogen auf Zement, verwendet werden.
4. Verwendung nach Anspruch 1 bis 3 mit der Maßgabe, daß die substituierten Alkylphosphonate der allgemeinen Formel



entsprechen, worin X für H, Na, K, Ca, Ba, Al oder Zn steht und

R ausgewählt ist aus der Gruppe der

a) 1-Hydroxyalkanreste mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und

mit m = 2 zur Vervollständigung eines 1-Hydroxyalkan-1,1-diphosphonates,

b) primären, sekundären oder tertiären Aminoalkane mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und mit m = 1 zur Vervollständigung eines Amino-polymethylenphosphonates und

c) Polyethylendiaminpolymethylenreste der allgemeinen Formel

$$\text{H}_2\text{N}-/\text{---}(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-\text{NH}_7\text{n}-(\text{CH}_2)_o-$$

worin n = 1 bis 5 und o = 1 bis 6 ist zur Vervollständigung eines Polyethylendiaminpolymethylenphosphonates.

5. Verwendung nach Anspruch 1 bis 4 mit der Maßgabe, daß das Natriumsalz der Diethylentriamin-pentamethylenphosphorsäure als substituiertes Alkylphosphonat eingesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 87/00449

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁴ C 04 B 24/00; C 04 B 41/62; // C 04 B 32/02		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁴	C 04 B 24/00; C 04 B 28/00; C 04 B 32/00; C 04 B 41/00	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	Chemical Abstracts, vol. 95, No. 1, July 1981, (Columbus, Ohio, US), G.D. Dibrov et al.: "Effect of a triethanolamine salt of alkyl phosphates on the durability of concrete", see page 280, abstract 11567c, & Izv. Sev.-Kauk. Nauchn. Tsentr. Vyssh. Shk., Tekh. Nauki 1980, (3), 77-9 --	1
A	DE, A, 3232998 (HENKEL) 8 March 1984 see abstract	1

<p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <ul style="list-style-type: none"> "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
16 November 1987 (16.11.87)	11 December 1987 (11.12.87)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
EUROPEAN PATENT OFFICE		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/EP 87/00449 (SA 18318)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 26/11/87

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A- 3232998	08/03/84	None	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 87/00449

I. KLASSEKIFICATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationsymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int Cl ⁴ : C 04 B 24/00; C 04 B 41/62; // C 04 B 32/02		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int. Cl. ⁴	C 04 B 24/00; C 04 B 28/00; C 04 B 32/00; C 04 B 41/00	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art [*]	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	Chemical Abstracts, Band 95, Nr. 1, Juli 1981, (Columbus, Ohio, US), G.D. Dibrov et al.: "Effect of a triethanolamine salt of alkyl phosphates on the durability of concrete", siehe Seite 280, Zusammenfassung 11567c, & Izv. Sev.-Kauk. Nauchn. Tsentr. Vyssh. Shk., Tekh. Nauki 1980, (3), 77-9 --	1
A	DE, A, 3232998 (HENKEL) 8. März 1984 siehe Zusammenfassung -----	1
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
16. November 1987	11 DEC 1987	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
Europäisches Patentamt	M. VAN MOL	

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/EP 87/00449 (SA 18318)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 26/11/87

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A- 3232998	08/03/84	Keine	

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang :
siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82